

Welcome to DialogClassic Web(tm)

Last logoff: 26oct04 23:47:23 Logon file001 26oct04 23:49:19

File 1:ERIC 1966-2004/Jul 21 (c) format only 2004 The Dialog Corporation

B 352 26oct04 23:49:24 User065481 Session D974.1

File 352:Derwent WPI 1963-2004/UD,UM &UP=200467

(c) 2004 Thomson Derwent

?

S PN=JP 9109545 S1 1 PN=JP 9109545

S PN=JP 9309265 S2 1 PN=JP 9309265

S PN=JP 8216499 S3 1 PN=JP 8216499

S S1+S2+S3 S4 3 S1+S2+S3

?

T S4/4/1-3

4/4/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

AA- 1998-071324/199807|

XR- <XRAM> C98-023992|

XR- <XRPX> N98-057008|

TI- Filler especially for use in ink-jet recording for recording paper -
comprises silicate comprising porous spherical silicate particles of
specified sphericity and specified particle diameter and weight ratio|

PA- MIZUSAWA CHEM IND CO LTD (MIZA)|

NC- 001|

NP- 001|

PN- JP 9309265 A 19971202 JP 96171690 A 19960521 199807 B|

AN- <LOCAL> JP 96171690 A 19960521|

AN- <PR> JP 96171690 A 19960521|

FD- JP 9309265 A B41M-005/00|

LA- JP 9309265(12)|

AB- <BASIC> JP 9309265 A

Filler for ink-jet recording comprises silicate with weight ratio
of SiO₂ : MO of 99.5 : 0.5 - 70 : 30. M = metal of second group of the periodic system.

The silicate X-ray diffractive amorphous or fine-layered crystals,
i.e., each particle is independent and spherical.

The silicate comprises porous spherical silicate particles whose
sphericity of breadth / length is 0.8 - 1.0 and the particle dia.
measured with an electron microscope is 0.3 - 20 μ m.

ADVANTAGE - The fillers have high discolouring resistance of ink
images, yellowing resistance and smoothness of paper, and can be coated
at high density.

Dwg.0/6|

DE- <TITLE TERMS> FILL; INK; JET; RECORD; RECORD; PAPER; COMPRISE; SILICATE
; COMPRISE; POROUS; SPHERE; SILICATE; PARTICLE; SPECIFIED; SPHERE;
SPECIFIED; PARTICLE; DIAMETER; WEIGHT; RATIO|

DC- E33; G05; P75; P76; T04|

IC- <MAIN> B41M-005/00|

IC- <ADDITIONAL> B42D-015/00; C01B-033/20; D21H-019/38|

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 9 - 3 0 9 2 6 5

(43) 公開日 平成 9 年 (1 9 9 7) 1 2 月 2 日

(51) Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B41M 5/00			B41M 5/00	B
B42D 15/00	301		B42D 15/00	301 Z
C01B 33/20			C01B 33/20	
D21H 19/38			D21H 1/22	B

審査請求 未請求 請求項の数 1 0 F D (全 1 2 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 1 7 1 6 9 0

(22) 出願日 平成 8 年 (1 9 9 6) 5 月 2 1 日

(71) 出願人 0 0 0 1 9 3 6 0 1

水澤化学工業株式会社

東京都中央区日本橋室町 4 丁目 1 番 2 1 号

(72) 発明者 鈴木 一彦

東京都中央区日本橋室町四丁目 1 番 2 1 号

水澤化学工業株式会社内

(72) 発明者 小野 金一

東京都中央区日本橋室町四丁目 1 番 2 1 号

水澤化学工業株式会社内

(72) 発明者 津野 秀男

東京都中央区日本橋室町四丁目 1 番 2 1 号

水澤化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用填剤及び記録紙

(57) 【要約】

【課題】 インク像の耐変色性、紙の耐黄変性及び平滑性に優れ、高濃度での塗工が可能なインクジェット記録用填剤を提供する。

【解決手段】 酸化物基準の重量比で表して SiO_2 : $\text{MO} = 99.5 : 0.5$ 乃至 $70 : 30$ の組成 (式中 M は周期律表第 II 族金属を表す) のケイ酸塩から成り、前記ケイ酸塩は、X 線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶であり、個々の粒子が独立した明確な球状粒子であって、該粒子の長径 (D_L) 及び短径 (D_s) の比 (D_L/D_s) で表される真球度が 0.8 乃至 1.0 の範囲にあり、且つ電子顕微鏡で測定した粒径が 0.3 乃至 $2.0 \mu\text{m}$ の範囲にある多孔質球状ケイ酸塩粒子から成ることを特徴とするインクジェット記録用填剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物基準の重量比で表して $\text{SiO}_2 : \text{MO} = 99.5 : 0.5$ 乃至 $70 : 30$ の組成（式中 M は周期律表第 II 族金属を表す）のケイ酸塩から成り、前記ケイ酸塩は、X 線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶であり、個々の粒子が独立した明確な球状粒子であって、該粒子の長径 (D_L) 及び短径 (D_s) の比 (D_L / D_s) で表される真球度が 0.8 乃至 1.0 の範囲にあり、且つ電子顕微鏡で測定した粒径が 0.3 乃至 $20 \mu\text{m}$ の範囲にある多孔質球状ケイ酸塩粒子から成ることを特徴とするインクジェット記録用充填剤。

【請求項 2】 BET 法による比表面積が 50 乃至 $450 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、細孔容積が 0.5 乃至 $1.5 \text{ ml} / \text{g}$ であり且つ平均細孔半径が 20 乃至 60 オングストロームである多孔質球状ケイ酸塩粒子から成る請求項 1 記載のインクジェット記録用充填剤。

【請求項 3】 多孔質球状ケイ酸塩粒子が $150 \text{ ml} / \text{g}$ 以上の吸油量を有する請求項 1 または 2 記載のインクジェット記録用充填剤。

【請求項 4】 多孔質球状ケイ酸塩粒子が 1.45 乃至 1.56 の屈折率を有する請求項 1 乃至 3 の何れかに記載のインクジェット記録用充填剤。

【請求項 5】 多孔質球状ケイ酸塩粒子は、酸強度函数 H_0 が -3.0 を越えて $+3.3$ 迄の範囲で 0.1 ミリモル / g 以上の酸量を有する請求項 1 乃至 4 の何れかに記載のインクジェット記録用充填剤。

【請求項 6】 多孔質球状ケイ酸塩粒子は 6 乃至 11 の水分分散液 pH を有するものである請求項 1 乃至 5 の何れかに記載のインクジェット記録用充填剤。

【請求項 7】 多孔質球状ケイ酸塩粒子が、凝集成長法で得られた非晶質シリカ球状粒子に、周期律表第 II 族金属の酸化物、水酸化物、或いは水溶性塩を作用させることにより得られたものである請求項 1 乃至 6 の何れかに記載のインクジェット記録用充填剤。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 の何れかに記載のインクジェット記録用充填剤を含有することを特徴とするインクジェット記録紙。

【請求項 9】 インクジェット記録用充填剤を全体当たり 0.5 乃至 40 重量%含有する請求項 8 記載のインクジェット記録用記録紙。

【請求項 10】 カレンダー処理していない状態で測定して、ベック平滑度が 50 秒以上である請求項 8 または 9 記載のインクジェット記録用記録紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録用充填剤及びこれを用いたインクジェット記録紙に関するもので、より詳細には、インク像の耐変色性、紙の耐黄変性及び平滑性に優れ、高濃度での塗工が可能なインクジェット記録用充填剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は、騒音が少なく、高速記録が可能で、しかも多色化が容易である等の利点があり、各種プリンター、ファクシミリ等への応用が行われている。この用途に用いる記録紙としては、通常の上質紙やコート紙では性能の点で使用困難であり、紙面に付着したインク滴が速やかに紙内に吸収されること、紙面上でのインク滴の拡がりや滲みが抑制されること、濃度のある鮮明な画像が形成されること、及びこの画像が諸堅牢性に優れていること等の特性が要求される。

【0003】 これらの特性を紙基質の表面に与えるために、種々の無機固体物質を、必要により結着剤と共に紙表面に塗布し或いは内填することが提案されており、例えば合成シリカ及び／又はその塩を用いること（特開昭 57-157786 号公報）、二価金属、例えばマグネシウム或いは亜鉛等の弱酸塩や酸化物を被覆層として施すこと（特開昭 58-94491 号公報）、天然ゼオライト、合成ゼオライト、ケイソウ土、合成雲母等を被覆層中に含有させること（特開昭 59-68292 号公報）、インク吸収層を形成する白色顔料としてクレイ、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、酸性白土、活性白土等を使用すること（特開昭 58-89391 号公報及び特開昭 59-95188 号公報）等が既に知られている。

【0004】 しかしながら、インクジェット記録紙に用いる充填剤は、単にインクを吸収すればよいというものでは決してなく、インク全体の吸収や水或いは溶剤の吸着と染料の吸着との間に一定のバランスが要求される。例えば、インクの填料層への吸収が迅速に生じる場合には、インク滴の拡がりや滲みが防止されるとしても、染料等も填料層中に浸透することにより、形成される画像が濃度や鮮明さに欠けるものとなり易い。かくして、インクジェット記録において、インク滴の拡がりや滲みを防止するという要求と、画像の濃度や鮮明さを向上させるという要求とを同時に満足させることは容易でないことが了解されよう。また、インクジェット用のインクは一般に、水及び少量の有機溶剤を含量する媒質中に染料を溶解した組成物から成るが、従来使用されている填料は、インク中の各成分の吸着バランスにおいても未だ十分なものではなく、例えば染料の吸着速度が大き過ぎる場合にはドット径が小さくなって、ベタ部に白地の斑点抜けが生じ、また染料の吸着速度が小さすぎると、ドットの真円性が得られなくなる。

【0005】 これらの点を改良するものとして、本発明者等は先に、特公平 4-60434 号公報及び特公平 4-60435 号公報において、コールターカウンター法で測定して 2 乃至 $15 \mu\text{m}$ のメジアン径、 $180 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 以上の吸油量及び溶媒法で測定して 1.450 以上の屈折率を有し、関係湿度 90% 及び温度 25°C で 20 時間吸湿させた条件での吸湿量が 35% 以上の範囲内

にある非晶質シリカ及びこの非晶質シリカの周期律表第II族金属化合物の被覆粒子をインクジェット記録紙用填料として用いることを提案した。

【0006】また、特開昭62-183382号公報及び特開昭63-13776号公報には、インクジェット記録用填料として、球状シリカを使用することが記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前述した公告公報記載の填料は、インクの吸着バランスの点では確かに優れているが、インクの裏抜けが生じる傾向があり、画像の鮮明さや印刷物の商品価値の点では、未だ十分満足しうるものではなかった。更に、この公報記載の非晶質シリカ及びその被覆粒子は不定形であって、塗工液の粘度がかなり高く、そのため塗工液中の填料濃度をかなり低くして紙への塗布を行わなければならない、塗工の作業性が悪く、また、乾燥のための熱エネルギーコストが高くなる等の欠点がある。

【0008】一方、球状シリカからなるインクジェット記録用填料は、塗工液中の填料濃度を高くするという利点を有するが、インク像の耐変色性が未だ不十分であり、また、保存中に紙が黄変しやすいという欠点もある。

【0009】本発明者らは、周期律表第II族金属成分を特定の量比で含有し、X線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶の多孔質球状ケイ酸塩粒子は、インク像の耐変色性、紙の耐黄変性及び平滑性に優れており、しかも高濃度での塗工が可能であり、優れたインクジェット記録用填料となりうることを見いだした。

【0010】即ち、本発明の目的は、インク像の耐変色性、紙の耐黄変性及び平滑性に優れ、高濃度での塗工が可能なインクジェット記録用填料を提供するにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、酸化物基準の重量比で表して $\text{SiO}_2 : \text{MO} = 99.5 : 0.5$ 乃至 $70 : 30$ の組成（式中Mは周期律表第II族金属を表す）のケイ酸塩から成り、前記ケイ酸塩は、X線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶であり、個々の粒子が独立した明確な球状粒子であって、該粒子の長径

(D_L) 及び短径 (D_S) の比 (D_L / D_S) で表される真球度が 0.8 乃至 1.0 、特に 0.9 乃至 1.0 の範囲にあり、且つ電子顕微鏡で測定した粒径が 0.3 乃至 $2.0 \mu\text{m}$ 、特に 3 乃至 $15 \mu\text{m}$ の範囲にある多孔質球状ケイ酸塩粒子から成ることを特徴とするインクジェット記録用填料が提供される。

【0012】本発明によればまた、上記インクジェット記録用填料を含有してなることを特徴とするインクジェット記録紙が提供される。

【0013】本発明に用いるインクジェット記録用填料は、

1. BET法による比表面積が 50 乃至 $450 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に 100 乃至 $400 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、細孔容積が 0.5 乃至 $1.5 \text{ ml} / \text{g}$ 、特に 0.6 乃至 $1.3 \text{ ml} / \text{g}$ であり且つ平均細孔半径が 20 乃至 60 オングストローム、特に 30 乃至 60 オングストロームである多孔質球状ケイ酸塩粒子から成ること、

2. 多孔質球状ケイ酸塩粒子が $150 \text{ ml} / \text{g}$ 以上、特に 160 乃至 $250 \text{ ml} / \text{g}$ の吸油量を有すること、

3. 多孔質球状ケイ酸塩粒子が 1.45 乃至 1.56 の屈折率を有すること、

4. 多孔質球状ケイ酸塩粒子が酸強度函数 H_0 が -3.0 を越えて $+3.3$ 迄の範囲で 0.1 ミリモル/g 以上、特に 0.2 乃至 0.7 ミリモル/g の酸量を有すること、

5. 多孔質球状ケイ酸塩粒子が 6 乃至 11 、特に 7 乃至 10 の水分散液 pH を有するものであること、

6. 多孔質球状ケイ酸塩粒子が、凝集成長法で得られた非晶質シリカ球状粒子に、周期律表第II族金属の酸化物、水酸化物、或いは水溶性塩を作用させることにより得られたものであること、が好ましい。

【0014】本発明のインクジェット記録紙は、

7. インクジェット記録用填料を全体当たり 0.5 乃至 40 重量%、特に 3 乃至 20 重量% の量で含有すること、

8. カレンダー処理していない状態で測定して、ベック平滑度が 50 秒以上、特に 50 乃至 100 秒であること、が好ましい。

【0015】

【発明の実施形態】本発明に用いる多孔質球状ケイ酸塩粒子は、(A) 酸化物基準の重量比で表して $\text{SiO}_2 : \text{MO} = 99.5 : 0.5$ 乃至 $70 : 30$ の組成（式中Mは周期律表第II族金属を表す）を有すること、(B) X線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶であること、

(C) 個々の粒子が独立した明確な球状粒子であること、(D) 粒子の長径 (D_L) 及び短径 (D_S) の比 (D_L / D_S) で表される真球度が 0.8 乃至 1.0 の範囲にあること及び (E) 電子顕微鏡で測定した粒径が 0.3 乃至 $2.0 \mu\text{m}$ の範囲にあることの組み合わせに特徴を有するものである。

【0016】即ち、この多孔質球状ケイ酸塩粒子は、周期律表第II族金属成分を上記 (A) の重量比で含有することにより、記録紙の黄変を防止できると共に、形成されるインクが像の耐変色性を向上させることができる。即ち、後述する例に示すとおり、非晶質シリカを用いる場合や、周期律表第II族金属成分を含有するとしても、その量が上記範囲よりも低い場合には、保存中における黄変傾向が著しく、また、インク画像を光や空気に曝した場合に変色する傾向があるが、周期律表第II族金属成分を上記の量比で結合させて塩とすることにより、これらの欠陥を解消できる。一方、周期律表第II族金属成分

の量が上記範囲よりも多いと、インクに対する吸収性が低下するので好ましくない。

【0017】本発明に用いる上記粒子は、多孔質であって、しかも上記要件(B)の通り、X線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶であることが特徴である。微細層状結晶とは、フィロケイ酸塩に似たX線回折像を示すが、通常のフィロケイ酸塩に比べて回折ピークが弱いもの(一般に1/4以下)をいう。

【0018】添付図面の図1は、本発明に用いる非晶質多孔質球状ケイ酸塩粒子のX線回折像を示し、図2は微細層状結晶の多孔質球状ケイ酸塩粒子のX線回折像を示し、図3はこれらのケイ酸塩の製造原料として用いた非晶質多孔質球状ケイ酸粒子のX線回折像を示す。

【0019】この球状ケイ酸塩粒子は、多孔質で非晶質乃至微細層状結晶の構造をとることにより、インクに対して優れた吸収性及び吸着性を示し、高濃度でしかも染みのない画像を与えるものである。

【0020】更に、本発明に用いる多孔質球状ケイ酸塩粒子は、上記要件(C)及び(D)の通り、個々の粒子が独立した明確な球状粒子であって、真球度(D_v/D_h)が0.8以上、特に0.9以上であることが重要である。個々の粒子が独立した明確な球状粒子であるとは、一次粒子が、凝集がなく、互いに独立しており、しかも一次粒子が明確な球状をなしていることを意味する。

【0021】添付図面の図4は、本発明に用いる非晶質多孔質球状ケイ酸塩粒子(図1のX線回折像のもの)の粒子構造を示す電子顕微鏡写真であり、図5は微細層状結晶の多孔質球状ケイ酸塩粒子(図2のX線回折像のもの)の粒子構造を示す電子顕微鏡写真であり、図6はこれらのケイ酸塩の製造原料として用いた非晶質多孔質球状ケイ酸粒子(図3のX線回折像のもの)の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【0022】本発明の多孔質球状ケイ酸塩粒子は、上記の粒子構造を有するため、多孔質球状ケイ酸塩粒子は塗工液中への分散性に優れていると共に、高濃度の分散液を形成することが可能であり、しかも紙表面に最密充填状態或いはこれに近い充填状態を形成し、画像形成時にインクの裏抜けがなく、しかも鮮明な画像を形成するという利点を与える。

【0023】また、この多孔質球状ケイ酸塩粒子は、電子顕微鏡で測定した粒径が0.3乃至20 μ mの範囲にあるべきである。粒径が上記範囲よりも低い場合には、記録紙の製造に際して充填剤の歩留まりが悪くなり、また、一次粒子の凝集傾向も増大するので好ましくない。一方、粒径が上記範囲よりも大きくなると、記録紙の平滑性が失われるので、やはり好ましくない。

【0024】「インクジェット記録用充填剤」本発明に用いるインクジェット記録用充填剤は、上記の特徴により、次の特徴のある付加的な物性を有している。

【0025】即ち、この多孔質球状ケイ酸塩粒子は、多孔質であること、及び非晶質乃至層状微細結晶であることに関連して、BET法による比表面積が50乃至450 m^2/g 、特に100乃至400 m^2/g であり、細孔容積が0.5乃至1.5 ml/g 、特に0.6乃至1.3 ml/g であり且つ平均細孔半径が20乃至60オングストローム、特に30乃至60オングストロームである。これらの特性は、インクの吸収性、吸着性染みの防止等に関して極めて重要である。

【0026】また、上記特性にも関連するが、多孔質球状ケイ酸塩粒子は、150 ml/g 以上、特に160乃至250 ml/g の吸油量を有することが好ましい。

【0027】更に、多孔質球状ケイ酸塩粒子は、1.45乃至1.56の屈折率を有することが画像の鮮明さの点で好ましい。

【0028】更にまた、多孔質球状ケイ酸塩粒子は、画像の堅牢性の点で、酸強度函数H0が-3.0を越えて+3.3迄の範囲で0.1ミリモル/g以上、特に0.2乃至0.7ミリモル/gの酸量を有することが好ましい。

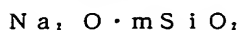
【0029】また、多孔質球状ケイ酸塩粒子は、前記化学組成にも関係するが、6乃至11、特に7乃至10の水分散液pHを有するものであることが、化学的安定性の点で有利である。

【0030】本発明に使用する多孔質球状ケイ酸塩粒子は、上記の特徴を有するものであれば、任意の製造法で製造されたものでよいが、多孔質球状ケイ酸塩粒子が、凝集成長法で得られた非晶質シリカ球状粒子に、周期律表第II族金属の酸化物、水酸化物、或いは水溶性塩作用させることにより得られたものであることが好ましい。微細造粒法による非晶質シリカ球状粒子を原料として使用することもできる。以下この例に関して説明するが、本発明は決してこれに限定されない。

【0031】(1)凝集成長法シリカ

原料となる多孔質の非晶質シリカ系球状粒子は、ケイ酸アルカリ水溶液、水溶性重合体及び部分中和量の酸水溶液を混合し、この混合液を放置してケイ酸アルカリの部分中和物から成る粒状物を生成させ、この粒状物を分離した後、酸で中和することによっても得られる。

【0032】原料として用いるケイ酸アルカリとしては、下記式



式中、mは1乃至4の数、特に2.5乃至3.5の数である。の組成を有するケイ酸アルカリ、特にケイ酸ナトリウム水溶液を使用する。このケイ酸アルカリの組成は、混合液の安定性と生成する粒状物の収率及び粒子サイズとに関係している。

【0033】ケイ酸アルカリの濃度は、混合液中での SiO_2 としての濃度が3乃至10重量%、特に4乃至8重量%の範囲となるようにするのがよい。

【0034】この凝集成長法では、微粒子シリカの凝集成長剤として、水溶性高分子を使用する。凝集成長剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）が最も好適であるが、他にアクリルアミド系重合体や、他の水溶性高分子も使用できる。凝集成長剤は、ケイ酸アルカリ溶液中の全シリカ当り、SiO₂重量基準で1乃至100%、特に5乃至50重量%となる量で使用する。

【0035】この方法では、CMCと組み合わせで、水溶性無機電解質或いは他の水溶性高分子から成る凝集成長助剤を使用することもできる。水溶性無機電解質としては、水溶性であって、ゾル等に対して凝集作用を有する無機の電解質であれば任意のものを使用することができるが、周期律表第1族、第2族、第3族、第4族金属或いは他の遷移金属の鉍酸塩或いは有機酸塩が使用され、その適当な例は次の通りである。

【0036】アルカリ金属塩、例えばNaCl、Na₂SO₄等のアルカリ金属の鉍酸塩；アルカリ土類金属塩、例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸カルシウム等の鉍酸塩；塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸チタニル等の他の水溶性金属塩。

【0037】また、凝集成長剤或いは凝集成長助剤として、他の水溶性高分子を使用することもでき、この目的に、CMCとの相溶性が良い、澱粉、グアーガム、ローカストビーンガム、アラビヤガム、トラガントガム、ブリティッシュガム、クリスタルガム、セネガルガム、PVA、メチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリエチレングリコール、等のノニオン系の高分子を使用することもできる。

【0038】中和に用いる酸としては、種々の無機酸や有機酸が使用されるが、経済的見地からは、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸等の鉍酸を用いるのがよく、これらの内でも、粒状物の収率や、粒径及び形態の一致の点で硫酸が最も優れている。均質な反応を行うためには、希釈水溶液の形で用いるのがよく、一般に1乃至15重量%の濃度で使用するがよい。更にこれらの酸にはNaCl等の水溶性電解質、特に酸性塩、中性塩を加えておいても良い。混合に際しても使用する酸の量は部分中和により均質な混合溶液（透明である）を生成するようなものであり、混合液のpHが10.2乃至11.2、特に10.5乃至11.0となるような量で用いるのがよい。

【0039】この方法では、上記各成分の添加順序には制限がなく、例えばケイ酸アルカリ水溶液に酸を加えた後、凝集成長剤を加えてもよく、また逆にケイ酸アルカリ水溶液に凝集成長剤を加えた後、酸を加えてもよい。これらを同時に加えてもよいことは当然である。凝集成長助剤を用いる場合には、この凝集成長助剤は、各成分を添加するための水性媒体として用いてもよく、或いは

酸中に予め添加しておいてもよい。各成分を十分混合して、均質化させた後、この混合液を静置して部分中和物の粒状物を析出させる。

【0040】この析出条件としては、一般に0乃至100℃好適には10乃至40℃の温度で1乃至50時間好適に3乃至20時間程度の放置が適している。一般に温度が低い程、析出粒子の粒径が大きくなり、温度が高い程析出粒子の粒径が小さくなる。かくして温度の制御により、粒状物の粒径を制御しうる。析出した粒子と母液とを分離し、水に再分散した粒子は、酸を加え中和した後、水洗、乾燥、分級等の操作を行って前述した処理用の原料とする。分離した母液や中和後の分散液には未析出のシリカ分や、凝集成長剤が含有されているので、これらは次の混合析出に有効に再利用できることになる。

【0041】また必要に応じて、混合液に、粒径が微細な任意のシリカゾル、シリカゲルまたは無水シリカ粉末を核剤或いは増量剤として、シリカ全重量当りSiO₂基準で前述した量で予め添加しておくことも出来る。用いるシリカはサブミクロンの粒径を有することが好ましい。

【0042】（2）シリカゲル微粒子分散液の造粒法
また、多孔質の非晶質シリカ系球状粒子は、ケイ酸アルカリ溶液と鉍酸とを瞬時に混合してゾルを形成させ、形成されるゾルを気体媒体中に放出させてゲルを形成させるに際し、ケイ酸アルカリ溶液或いは鉍酸の少なくとも一方に水不溶性固体粒子をマクロポア増進剤として分散させることによって製造される。

【0043】ケイ酸アルカリとしては、前述した組成を有するケイ酸アルカリ、特にケイ酸ナトリウムの水溶液を使用する。

【0044】ケイ酸アルカリの濃度は、SiO₂基準で100乃至225g/lの濃度、特に130乃至150g/lの濃度を有するものが好適である。

【0045】酸としては、種々の無機酸や有機酸が使用されるが、経済的見地からは、硫酸、塩酸、硝酸、りん酸等の鉍酸を用いるのがよく、これらの内でも、球状シリカゲルの性能、粒径及び形態の一致の点で硫酸が最も優れている。均質な反応を行うためには、希釈水溶液の形で用いるのがよく、一般に1乃至15重量%の濃度で使用するのがよい。

【0046】ケイ酸アルカリ或いは酸に添加する固体粒子としては、水不溶性で水性媒体になじみ（親和性）があり且つ安定であるものであれば、無機のものでも有機のものでも広く使用しうるが、一般には無機のものが好ましい。

【0047】無機の固体粒子として、周期律表第III A族、第IVA族、第IVB族、第VB族、或いは第VIII族元素の酸化物、複合酸化物、水酸化物、または複合水酸化物を挙げることができる。具体的には、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、酸化バナジウム、酸化ニ

オブ、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化パラジウム、酸化白金、ケイ酸ジルコニウム等が挙げられる。

【0048】これらの内でも、シリカ、アルミナ、チタニアまたはジルコニアが好適なものであり、特にシリカとしては非晶質シリカ、アルミナとしてはギブサイト型水酸化アルミニウム、擬ペーナイト型アルミナゲル等の比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものが有利に使用される。

【0049】また、無機の固体粒子としては、テクトアルミノケイ酸塩或いはフィロアルミノケイ酸塩、特に天然または合成の粘土或いはゼオライトを用いることができる。粘土鉱物としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、ハロイサイト、パイロフィライト、カオリナイト、アンチゴライト、セピオライト、バリゴルスカイト、パーミキュライト等を挙げることができる。ゼオライトとしては、A型、X型、Y型、P型の各種ゼオライト、モルデナイト、シリカライト、ZSM-5等を挙げることができる。また、これらの酸処理物や焼成品を用いることもできる。

【0050】固体粒子が0.1乃至 $15 \mu\text{m}$ の平均粒径、特に $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する粒子であるのが好ましい。

【0051】固体粒子は、ケイ酸アルカリ溶液に分散させても、鉍酸に分散させてもよく、アルカリに安定な固体粒子、例えば水酸化アルミニウムはケイ酸アルカリに加えるのがよく、一方酸に安定な固体粒子、例えば非晶質シリカは鉍酸に加えるのがよい。

【0052】固体粒子 (SP) は、ケイ酸アルカリ中のシリカ (SiO_2) 基準で、 $\text{SiO}_2 : \text{SP} = 95 : 5$ 乃至 $55 : 45$ 、特に $85 : 15$ 乃至 $70 : 30$ の重量比となる量で用いるのがよい。

【0053】また、固体粒子を分散させたケイ酸アルカリ溶液或いは鉍酸は、20センチポイズ以下の粘度を有するべきであり、上記粘度に維持することにより、ケイ酸アルカリと鉍酸との混合を極めて短時間の内にしかも均一に行うことができる。

【0054】この方法では、このように製造した、少なくとも一方に固体粒子が添加されたケイ酸アルカリと鉍酸とを二流体ノズルに供給し、両者を瞬時に混合してゾルを形成させ、次いで気体媒体中に放出してゲル化させる。

【0055】二流体ノズルに対するケイ酸アルカリ及び鉍酸の供給比率は、混合時の pH が6乃至11となるようなものであるのがよく、また流量の比率は、種々変化させうるが、一般に $70 : 30$ 乃至 $50 : 50$ の範囲にあるのが望ましい。

【0056】二流体ノズルとしては、内筒部と外筒部とを備え、内筒部の先に混合部及び混合部の先に吐出口が

あるノズルが使用され、内筒部に一方の流体を供給し、内筒部と外筒部との間の環状部に他方の流体の通路があるものが適している。内筒部及び環状部に流体を供給するには、その接線方向に流体を導入して、旋回流を生じさせることが瞬時の混合を可能にする上で好ましく、両者の旋回方向が互いに逆向きであることが最も好ましい。一般に必要なでないが、特公昭48-13834号公報に記載されているように旋回流発生用の案内羽根を設けることもできる。

【0057】二流体ノズルから吐出されるシリカゾルは、気体媒体中で液滴の形に保たれながらゲル化し、球状のシリカヒドロゲルとなる。ノズルからのヒドロゾルの吐出は、任意の方向に行ってもよく、例えば円錐状に下向きに行ってもよく、また上向き或いは横向きに行ってもよい。

【0058】シリカヒドロゲルの落下方向には、水性媒体を収容したシリカヒドロゲルの受け貯槽を設けるのがよい。この受け貯槽では、シリカヒドロゲルの熟成或いは脱アルカリ等を行わせることが好ましい。

【0059】一般に、受け貯槽に希アルカリ水溶液を張り込んでおくと、シリカヒドロゲルを破砕することなく回収できると共に、これを熟成することによって、性能及び形状の安定したシリカゲルを得ることができる。熟成処理は、40乃至 15°C の温度で4乃至16時間程度が適当である。

【0060】熟成処理を終えたシリカヒドロゲルは、ゲル中に残留するアルカリ分を除くために、酸処理による脱アルカリ処理に付するのがよい。この脱アルカリ処理は、pH1乃至3.5の酸水溶液を使用して、40乃至 15°C の温度で8乃至24時間程度の処理が適当である。

【0061】これらの処理を終えたシリカゲルは洗浄処理に付する。洗浄処理は、流水を使用して、pHが7.5±0.1の範囲にあり、且つ伝導度が 50 mS の範囲となるようにするのがよい。

【0062】得られたシリカヒドロゲルはそのまま、周期律表第II族金属成分との反応に用いることができ、またこれを乾燥して、シリカのキセロゲルとして反応に用いることもできる。

【0063】(3) ケイ酸塩の製造

ケイ酸塩の製造に用いる周期律表第II族金属成分としては、カルシウム、マグネシウム、バリウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属や亜鉛を挙げることができ、これらの金属成分は酸化物、水酸化物或いは水溶性塩の形で使用される。

【0064】これらの周期律表第II族金属成分は、一般にケイ酸塩の形で粒子表面或いは更に粒子の細孔内に存在するが、その一部が酸化物、水酸化物或いは炭酸塩の形で存在していても差し支えない。

【0065】非晶質シリカ粒子を、前述した金属成分で

処理するには種々の方法が採用される。例えば、非晶質シリカ球状粒子の水性スラリーを調製し、この水性スラリー中に、石灰乳や水酸化マグネシウムの如き周期律表第II族金属の水酸化物の水溶液乃至水性スラリーを注加し、該水酸化物を非晶質シリカ粒子の表面に沈着乃至反応させる。非晶質シリカ粒子の水性スラリーとしては、濃度5乃至25%のスラリーを用いるのがよい。水酸化物を粒子表面に沈着乃至反応させるには、一般に10乃至100℃の温度で、1乃至10時間の攪拌処理を行うのがよい。反応物を濾過し、必要により水洗し、乾燥乃至焼成することにより所望とする多孔質球状ケイ酸塩粒子が得られる。乾燥乃至焼成は、一般に80乃至600℃の温度で、30分乃至30時間程度行うのがよい。

【0066】別法として、周期律表第II族金属の水溶性塩類、例えば塩化物、硝酸塩、硫酸塩等の水溶液を前述した非晶質シリカ粒子の水性スラリーに添加し、必要により、水酸化アルカリを加えて中和することにより、多孔質球状ケイ酸塩粒子を製造することもできる。

【0067】周期律表第II族金属成分は、酸化物基準で、前述した重量比で使用されるが、10重量%以下では、X線回折学的に非晶質であり、10重量%を越えると、X線回折学的に微細層状結晶となる傾向がある。また、周期律表第II族金属の添加量（反応量）と比表面積との間にも一定の関係があり、前述し重量比も内でも、比較的低い量や比較的高い量では、比表面積が増大し、中程度の量では、比表面積が低下する傾向がある。

【0068】「インクジェット記録紙」本発明によれば、上述した多孔質球状ケイ酸塩粒子を、紙等の基体の表面に設けるか、或いは紙中に内填してインクジェット用記録要素とする。多孔質球状ケイ酸塩粒子は、全体当たり0.5乃至40重量%、特に3乃至20重量%で用いるのがよい。

【0069】紙等の基体表面にこの填剤のコート層を設けるには、前記填剤を5乃至40重量%、特に10乃至25重量%、及び必要により結着剤を1乃至15重量%、特に2乃至10重量%含む水性スラリーを製造し、填剤が3乃至20g/m²、特に5乃至15g/m²となるような塗工量で塗布し、乾燥する。

【0070】結着剤としては、水性系結着剤が有利であり、例えばカルボキシメチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、澱粉、カルボキシメチル澱粉、シアノエチル化澱粉、カゼイン、アラビアゴム、トラガントゴム、デキストリン、ポリビニルアルコール、ビニルエーテル/マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、水溶性アクリル樹脂等の水溶性結着剤；自己乳化型アクリル樹脂等の自己乳化型結着剤；スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス等の水性ラテックス系結着剤等が使用される。

【0071】また、前記填剤を紙中に内填するには、抄紙用スラリーに前記填剤を配合して、紙繊維中に繊維重

量当たり1乃至20重量%、特に2乃至10重量%の填剤が抄き込まれるようにすればよい。

【0072】本発明において、多孔質球状ケイ酸塩粒子は単独でインクジェット記録用填剤として使用し得る他に、それ自体公知の他の填剤、例えばカオリン、通常のシリカ、炭酸カルシウム等と組合せて使用することもできる。

【0073】

【実施例】本発明を次の例を参照しつつ更に説明する。

【0074】実施例1~2

300リットルのステンレス製容器に市販3号ケイ酸ソーダ（SiO₂ 27.8%、Na₂O 9%、SiO₂/Na₂O=3.19）を50.4kg（全液量中のSiO₂濃度として7%）と水83.9kg加えた後、攪拌しながらカルボキシメチルセルロース（エーテル化度1.34、1重量%粘度230c.p）の粉末1.2kg（水分8%）を加え十分分散後30℃に調整する。次いで、攪拌下に予め30℃に調整した5%硫酸64.5kgをゆっくり注加し、注加終了後攪拌を止めてその温度で12時間静置して本発明の前駆体である球状シリカ粒子を析出させた。次にこのゲル状の球状のシリカ粒子のスラリーに、濃度14%の硫酸を33kg加え、攪拌下に1時間脱Na処理を行った。（このときのpHは3.4であった）次ぎにこのスラリーを濾過・水洗して粒径約6μmの多孔質複合化用前駆体シリカ球状粒子の含水ケーキを得た。（試料1-0）

次にこの含水ケーキの固形分が10%に成るように希釈後解砕したスラリー3kgを5Lのステンレス製ビーカーに入れ、MgO換算で5%（実施例1）、12.5%（実施例2）に相当する水酸化マグネシウム粉末（神島化学製#200）を加え、十分分散後、攪拌下温浴中で98℃まで加熱昇温し、その温度で8時間処理し、その後濾過・水洗して110℃の恒温乾燥器で一夜乾燥した。乾燥したブロック状物をサンプルミルで粉碎し、球状の多孔質ケイ酸マグネシウム粉末を得た。これらの粉末性状について表1に示し、実施例2の粒子の走査型電子顕微鏡写真を図1、X線回折図を図2に示した。性状の測定は以下方法で行った。

試験法

（1）粒度

コールターカウンター（コールターエレクトロニクス社製TA-11）法によりアパチャーチューブ50μmを用いて測定した。

（2）SEMによる粒径

走査型電子顕微鏡（日立製S-570）で得られた写真像から、代表的な粒子20個を選んで、スケールを用いて粒子像の直径を測定しその平均値を一次粒子径として示した。

（3）真球度

走査型電子顕微鏡（日立製S-570）で得られた写真

像から、代表的な粒子 20 個を選んで、スケールを用いて粒子像の長径と短径を測定し以下の式 (3) からその平均値を求めた。

真球度 = 短径 (Ds) / 長径 (Dl) × 100

(4) 屈折率

予めアッペの屈折率計を用いて、屈折率既知の溶媒 (α-ブロムナフタレン、ケロシン) を調製する。次いで L arsen の油浸法に従って、試料粉末数 mg をスライドガラスの上に採り、屈折率既知の溶媒 1 滴加えて、カバーガラスをかけ、光学顕微鏡でベッケ線の移動を観察して求める。

(5) 比表面積、細孔容積

カルロエルバ社製 Sorptomatic Series 1800 を使用し、BET 法により測定した。

(6) 化学組成

JIS M-8852 ケイ石分析法に準拠して測定し、必要によっては原子吸光法を用いて測定した。

(7) 吸油量

顔料試験方法の JIS K5101-21 に基づき、吸油量を求めた。

(8) pH 値

顔料試験方法の JIS K5101-26 (3) (3.1) に準拠して測定した。

(9) 固体酸量

測定はハメット指示薬を用いる n-ブチルアミン滴定法 [参考文献:「触媒」Vol. 11, No. 6, p. 210-216 (1969)] により、pKa-3.0~+4.8 の総固体酸量を測定した。

【0075】実施例 3~4

実施例 1 で CMC の量を 0.9 kg とし全重量が同量に成るように水で調整し、さらに液温を 1.0℃ にした以外は実施例 1 と同様にして粒径約 12 μm の多孔質複合化前駆体シリカ球状粒子の含水ケーキを得た。(試料 2-0) 次ぎに実施例 1 と同様 MgO 換算で 5% (実施例 3)、12.5% (実施例 4) になるように水酸化マグネシウム複合化処理を行い、球状の多孔質ケイ酸マグネシウム粉末を得た。これらの粉末性状について表 1 に示した。

【0076】実施例 5

5 L のビーカーに実施例 1 で調製した 10% シリカスラリーを 3 kg 秤り取り、攪拌下 ZnO として 5% に相当する試薬硝酸亜鉛 (和光純薬製 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O) を少量ずつ加え、溶解する。次に 28% アンモニア水を少量ずつ加え、pH を 9.2~9.5 に調節後、温浴中で 98℃ まで加熱昇温し、その温度で 8 時間処理し、以後実施例 1 と同様に調製し、球状の多孔質ケイ酸亜鉛粉末を得た。これらの粉末性状について表 1 に示した。

【0077】実施例 6

5 L のビーカーに実施例 2 で調製した 10% シリカスラリーを 3 kg 秤り取り、攪拌下 CaO として 2% に相当する試薬塩化カルシウム (和光純薬製 CaCl₂ · 2H₂O) を少量ずつ加え、溶解する。次に 28% アンモニア水を少量ずつ加え、pH を 10.0~10.5 に調節後、温浴中で 98℃ まで加熱昇温し、その温度で 8 時間処理し、以後実施例 1 と同様に調製し、球状の多孔質ケイ酸カルシウム粉末を得た。これらの粉末性状について表 1 に示した。

【0078】比較例 1~3

市販不定形状シリカとしてサイロイド #620 (比較例 1)、ミズカシル P-78D (比較例 2)、カーブレックス #100 (比較例 3) について比較した。

【0079】試験例

表 2 に示した試料 10 g (110℃ 乾燥基準) に結着剤としてポリビニルアルコール (株) クラレ製 PVA 117) 15% 水溶液 25 g を加え、さらに水を加えて全量 60 g とし、攪拌機で十分に攪拌分散し、塗液を調製した。この塗液を、坪量 45 g/m² 原紙 (=PPC 用紙使用) に塗被量が約 10 g/m² になるように塗布した記録用塗被紙を得た。この塗被紙を風乾し、さらに 60℃ で 24 時間乾燥後ベック平滑度を測定した。結果を表 2 に示した。更に乾燥した紙をカレンダー処理後キヤノンカラープリンター BJ500 を用いてテストパターンのハードコピーを得た。このテストピースを用いて以下のテストを行った。結果について表 2 にまとめて示した。

(10) ベック平滑度

試験例で得られた紙の平滑度を JIS P-8119 に準拠して測定した。

(11) 退色性試験

試験例で得られた試験紙 (ハードコピー) のブラック (IN-0011)、マゼンタ (IN-0012)、シアン (IN-0013) イエロー (IN-0014) の 4 つの色相についてミノルタ色彩色差計で 2 ヶ月間暴露前後の濃度を測定し比較した。

(12) 粘度試験

500 ml のビーカーに 250 ml の純水を秤取り、攪拌下粉末を分散させながら加えて行き、B 型粘度計で測定し 100 cp に到達する濃度 (無水物換算) を測定し粘度試験とした。

(13) 黄変性

試験例で塗布した紙を 2 ヶ月間暴露試験後デジタルカラーメーターにより L, a, b 値 (初期発色値は 1、暴露試験後の発色値は 2) を測定し以下の式で ΔE を求め比較した。

$$\Delta E = \{ (L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2 \}^{1/2}$$

【0080】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
pH (—/25℃)	8.4	8.8	8.3	8.9	7.9	9.0	7.5	7.1	10.3
固体酸量(meq/g)	0.25	0.51	0.23	0.46	0.18	0.11	0.04	0.03	0.02
真球度	0.95	0.95	0.94	0.95	0.95	0.94	不定形	不定形	不定形
粒径(SEM)(μm) (γ - β)(μm)	5~6 6.7	5~6 6.5	12 12.4	12 12.6	5~6 7.1	5~6 6.2	— 12.1	— 7.9	— 3.5
比表面積(m^2/g)	172	390	170	405	218	399	300	350	100
細孔容積(ml/g)	0.48	0.88	0.50	1.02	0.45	0.98	1.10	1.51	0.28
平均細孔半径(\AA)	56	45	59	50	41	49	73	86	56
吸油量	198	169	180	160	170	200	182	230	236
屈折率(—)	1.47	1.49	1.48	1.49	1.47	1.46	1.44	1.45	1.44
化学組成(%)									
lg-loss	6.0	9.2	5.1	9.0	4.6	5.1	4.9	4.4	5.1
SiO ₂	89.3	79.4	90.1	79.5	90.6	93.0	95.0	95.6	94.9
H ₂ O	4.7 (H ₂ O)	11.4 (H ₂ O)	4.8 (H ₂ O)	11.5 (H ₂ O)	4.8 (ZnO)	1.9 (CaO)	—	—	—

[0 0 8 1]

[表 2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
塗工液粘度100cp量(%)	29	30	31	33	29	28	25	26	22
ベック平滑度(秒)	72	70	58	56	73	65	38	25	41
初期発色 (J*ラジ)	1.74	1.70	1.73	1.71	1.76	1.69	1.53	1.62	1.19
(Y*ラジ)	1.68	1.70	1.69	1.67	1.69	1.70	1.58	1.67	1.21
(Z*ラジ)	1.58	1.51	1.55	1.53	1.56	1.50	1.38	1.51	1.10
(410-)	1.54	1.50	1.49	1.51	1.49	1.50	1.31	1.54	1.08
現色度 (J*ラジ)	1.50	1.49	1.47	1.51	1.49	1.51	1.33	1.32	0.98
(Y*ラジ)	1.21	1.28	1.19	1.22	1.24	1.20	0.68	0.65	0.49
(Z*ラジ)	1.57	1.51	1.54	1.50	1.53	1.47	1.35	1.45	1.01
(410-)	1.39	1.35	1.29	1.36	1.31	1.30	0.90	1.10	0.91
黄変性 (ΔE)	2.31	2.37	2.31	2.34	2.35	2.36	2.85	3.00	3.10

【0082】

【発明の効果】本発明によると、周期律表第II族金属成分を特定の量比で含有し、X線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶の多孔質球状ケイ酸塩粒子を用いることにより、インク像の耐変色性、紙の耐黄変性及び平滑性に優れており、しかも高濃度での塗工が可能であるインクジェット記録用填剤を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる非晶質多孔質球状ケイ酸塩粒子のX線回折像である。

【図2】本発明に用いる微細層状結晶の多孔質球状ケイ

40 酸塩粒子のX線回折像である。

【図3】ケイ酸塩の製造原料として用いた非晶質多孔質球状ケイ酸粒子のX線回折像である。

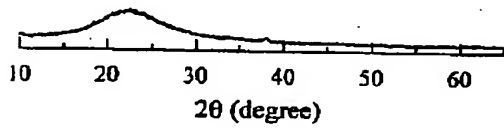
【図4】本発明に用いる非晶質多孔質球状ケイ酸塩粒子（図1のX線回折像のもの）の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図5】本発明に用いる微細層状結晶の多孔質球状ケイ酸塩粒子（図2のX線回折像のもの）の粒子構造を示す電子顕微鏡写真である。

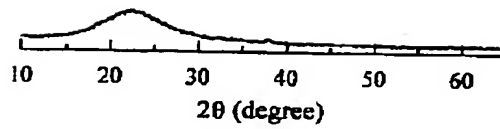
【図6】ケイ酸塩の製造原料として用いた非晶質多孔質球状ケイ酸粒子（図3のX線回折像のもの）の粒子構造

を示す電子顕微鏡写真である。

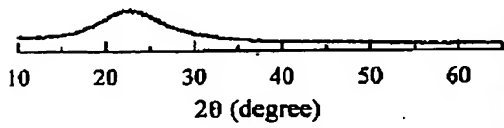
【図 1】



【図 2】

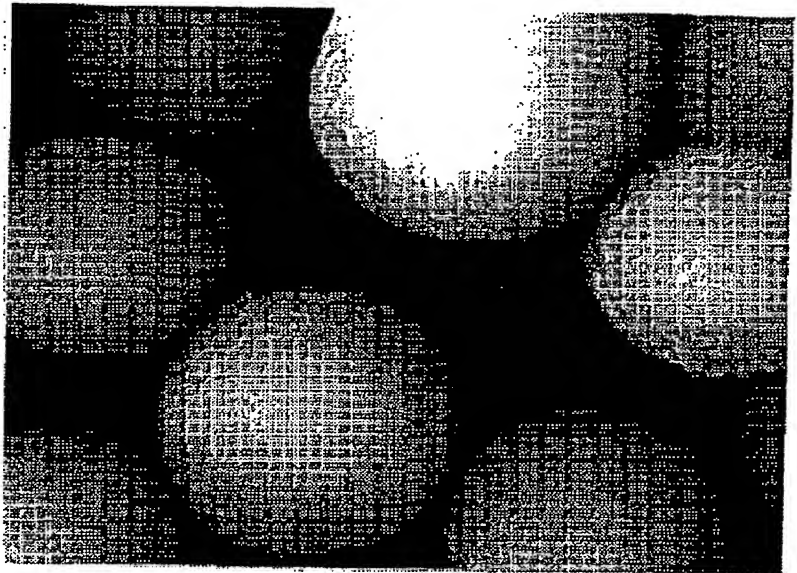


【図 3】



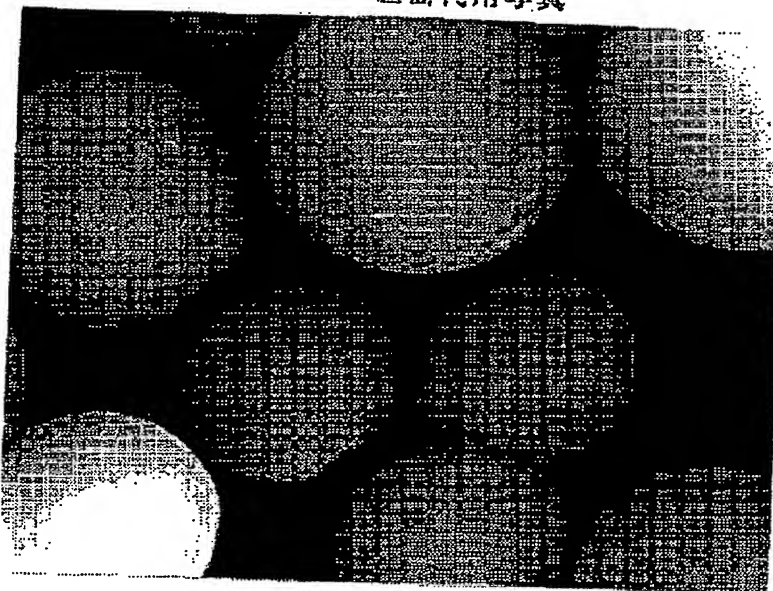
【図 4】

図面代用写真



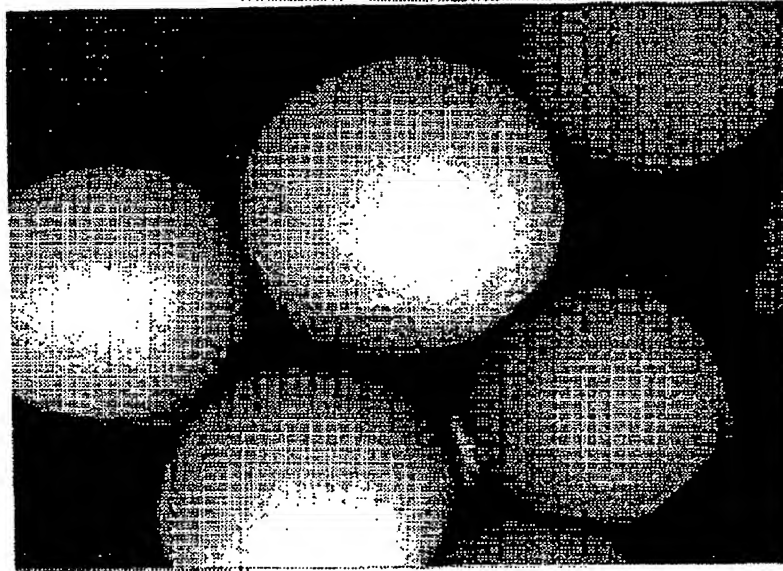
【図 5】

図面代用写真



【図 6】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 出村 満
東京都中央区日本橋室町四丁目1番21号
水澤化学工業株式会社内